

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent ListPrevious
Patent

Help

☐ Include in patent order**MicroPatent® Worldwide PatSearch:** Record 3 of 3

[no drawing available]

[Family Lookup](#)**JP2001232730****HARD COAT FILM**

TORAY IND INC

Inventor(s): ;TOIDA TOMOKO ;YOKOI TADAO**Application No.** 2000364758 , **Filed** 20001130 , **Published** 20010828**Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard coat film having weatherable life, transparency, scratch resistance, curl resistance and the solvent resistance and adhesion with a resin of an upper layer to be laminated and suitably used for laminating an outdoor window.

SOLUTION: The hard coat film is constituted by providing a resin layer, which is formed by copolymerizing at least three kinds of monomers of a (meth) acrylic monomer to which an ultraviolet absorbing compound is added, a (meth) acrylic monomer to which a light stable compound is added and a polymerizable unsaturated compound having a functional group, on at least the single surface of a polymeric film base material and the resin layer is crosslinked by a crosslinkable compound reacting with the functional group and a hard coat resin layer is provided on the resin layer.

Int'l Class: B32B02730 B32B02708 B32B02716**Priority:** JP 11358650 19991217**MicroPatent Reference Number:** 002020687

COPYRIGHT: (C) 2001 JPO

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent ListPrevious
Patent

Help

For further information, please contact:
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-232730
(P2001-232730A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 1 0 0
27/08		27/08	
27/16	1 0 1	27/16	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-364758(P2000-364758)
(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000.11.30)
(31) 優先権主張番号 特願平11-358650
(32) 優先日 平成11年12月17日 (1999.12.17)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 樋田 知子
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内
(72) 発明者 横井 忠夫
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハードコートフィルム

(57) 【要約】

【課題】本発明は、耐候寿命、透明性、耐スクラッチ性、耐カール性および積層される上層の樹脂との耐溶剤性、密着性、屋外窓貼り用等に好適に用いられるハードコートフィルムを提供せんとするものである。

【解決手段】本発明のハードコートフィルムは、高分子フィルム基材の少なくとも片面に、少なくとも紫外線吸収性化合物が付加された(メタ)アクリル系モノマーと、光安定性化合物が付加された(メタ)アクリル系モノマーと、官能基を有する重合性不飽和化合物との3種のモノマーが共重合されてなる樹脂層を有し、該樹脂層は、該官能基と反応する架橋性化合物によって架橋されており、かつ、該樹脂層上にハードコート樹脂層を有することを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】高分子フィルム基材の少なくとも片面に、少なくとも紫外線吸収性化合物が付加された（メタ）アクリル系モノマーと、光安定性化合物が付加された（メタ）アクリル系モノマーと、官能基を有する重合性不飽和化合物との3種のモノマーが共重合されてなる樹脂層を有し、該樹脂層は、該官能基と反応する架橋性化合物によって架橋されており、かつ、該樹脂層上にハードコート樹脂層を有することを特徴とするハードコートフィルム。

【請求項2】該ハードコート樹脂層が、少なくとも分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物、エポキシ化合物を主成分として構成されていることを特徴とする請求項1に記載のハードコートフィルム。

【請求項3】ハードコート樹脂層が、少なくとも分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物、エポキシ化合物および金属錯体の3種の化合物を主成分として構成されていることを特徴とする請求項2に記載のハードコートフィルム。

【請求項4】ハードコート樹脂層のケイ素化合物が、分子内にグリシジルエーテル基およびシラノール基を含む化合物であることを特徴とする請求項2および3のいずれかに記載のハードコートフィルム。

【請求項5】ハードコート樹脂層の金属錯体が、アルミニウム錯体であることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のハードコートフィルム。

【請求項6】アルミニウム錯体が、アルミニウムアセチルアセトネートであることを特徴とする請求項5に記載のハードコートフィルム。

【請求項7】ハードコート樹脂層中にカチオン重合開始剤を含むことを特徴とする請求項2～6のいずれかに記載のハードコートフィルム。

【請求項8】カチオン重合開始剤が、熱または／および放射線によりエポキシ基の反応を開始させるカチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項7に記載のハードコートフィルム。

【請求項9】カチオン重合開始剤が、少なくとも1種のオニウム塩から構成されるカチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項7または8に記載のハードコートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐候性、透明性、耐溶剤性、耐スクラッチ性および密着性に優れた樹脂層を有するハードコートフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】耐候性フィルムとして、従来よりポリエステルフィルム等のプラスチックフィルムを基材とし、その上に紫外線吸収剤を添加した高分子樹脂を主成分とする塗材をコーティングしたもの、あるいは高分子フィ

ルムに紫外線吸収剤を練り込んだもの等が知られている。ところが、この種の耐候性フィルムは、耐候寿命が短く、白化や亀裂が発生する、表面が柔らかくて傷が付きやすく、耐スクラッチ性が十分でない、可とう性が不十分、後加工時に塗膜に白化や亀裂が発生する等の欠点があり、長期の耐候暴露によって未だこれらの問題を解決できないのが実状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の実状に鑑み、耐候寿命、透明性、耐スクラッチ性、可とう性等に優れた、屋外窓貼り用等に好適に用いられるハードコートフィルムを提供せんとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明のハードコートフィルムは、高分子フィルム基材の少なくとも片面に、少なくとも紫外線吸収性化合物が付加された（メタ）アクリル系モノマーと、光安定性化合物が付加された（メタ）アクリル系モノマーと、官能基を有する重合性不飽和化合物との3種のモノマーが共重合されてなる樹脂層を有し、該樹脂層は、該官能基と反応する架橋性化合物によって架橋されており、かつ、該樹脂層上にハードコート樹脂層を有することを特徴とするものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、前記課題、つまり耐候寿命、透明性、耐スクラッチ性、可とう性等に優れた、屋外窓貼り用等に好適に用いられるハードコートフィルムについて、鋭意検討し、特定な3種のモノマーからなる共重合体樹脂層を、さらに架橋させて、その上に、ハードコート樹脂層を積層させてみたところ、意外にも、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0006】本発明において（メタ）アクリル系共重合体とは、アクリル酸系共重合体、メタアクリル酸系共重合体等を示し、少なくとも紫外線吸収化合物を付加した（メタ）アクリル系モノマーと光安定化合物を付加した（メタ）アクリルモノマーと官能基を有する不飽和化合物との共重合体であって、本発明で使用される紫外線吸収化合物添加（メタ）アクリル系モノマーは、共重合性、紫外線吸収能に優れ、耐熱性が良く、着色の少ないものの選択が望ましい。

【0007】紫外線吸収性化合物とは、少なくとも波長400nm以下の光エネルギーを吸収し、非常に速いエネルギー変換により無害な熱エネルギー、燐光、蛍光を放射し、ポリマー中の不純物の光励起、光化学反応を抑制し、劣化を防止する働きを有する化合物で、具体的には、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、カーボンブラック等の無機系のものとベンゾフェノン系、ベンゾト

リアゾール系、修酸アニリド系、シアノアクリレート系、トリアジン系、ベンゾエート系等の有機系の紫外線吸収性化合物を使用することができる。

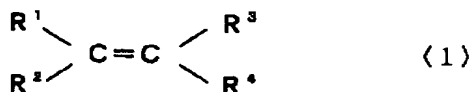
【0008】本発明において、かかる紫外線吸収性化合物が付加した(メタ)アクリル系モノマーとしては、分子内に共重合が可能な(メタ)アクリル基を有するベンゾトリアゾール系化合物で、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル)-5-(2"-メタクリロイルオキシエチル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-(2"-メタクリロイルオキシエチル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-アクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-アクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール等を使用することができる。

【0009】本発明において使用される光安定性化合物が付加した(メタ)アクリレートとしては、立体障害されたピペリジン環を持つヒンダードアミン系の反応性光安定性化合物付加(メタ)アクリレートで、例えば、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート等を使用することができる。

【0010】また、官能基を有する重合性不飽和化合物としては、例えば、次のように表される化合物を使用することができる。

【0011】

【化1】



【0012】ここで、R¹はH、COOH、OH、R²はH、CH₃、OH、COOH、R³はH、COOR (RはHまたは炭素数1~8のアルキル基)、R⁴は、COOR (RはHまたは炭素数1~8のアルキル基)、またはスルホン酸基、酸性リン酸基、ハロゲン基、水酸基、ヒドロフルフリル基、アミノ基、エポキシ基から選ばれる少なくとも1種類以上の基を有する直鎖状の炭化水素基を主骨格とする基のいずれかから選ばれる。

【0013】かかる化合物としては、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等のカルボキシル基含有不飽和化合物、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有不飽和化合物、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、2-アミノエチルビニルエー

テル、3-アミノプロピルビニルエーテル、2-アミノブチルビニルエーテル等のアミノ基を含有するエーテル不飽和化合物、β-ヒドロキシアクリレート、β-ヒドロキシメタクリレート、β-ヒドロキシプロピルアクリレート、β-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレンポリテトラメチレンエーテルグリコールモノメタクリレート等の水酸基含有不飽和化合物、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基を有するアクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド等のアミド結合含有不飽和化合物、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等の酸性リン酸基含有不飽和化合物、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のハロゲン基含有不飽和化合物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有不飽和化合物、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基を有するエーテル結合性不飽和化合物、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等のヒドロフルフリル基を有する不飽和化合物、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のメチロール基含有アクリル酸アミド化合物、ポリオキシエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等の構造中に複数の不飽和基を有する化合物等から1種類以上選ばれる化合物を使用することができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0014】さらに上記以外に次のようなモノマー、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、ブチルビニルエーテル、マレイン酸およびイタコン酸のモノあるいはジアルキルエステル、メチルビニルケトン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルピリジン、ビニルピリドン、ビニル基を有するアルコキシシラン、および不飽和結合を有するポリエステル等を共重合成分として使用することもできる。

【0015】中でも共重合体は、その重合性や塗膜特性等の点で、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートが好ましく使用され、具体的には、例えば、メチルメタクリレート、エチルアクリレート等を使用することができる。さらには、高分子フィルム基材との密着性の点で、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メチロール基、エポキシ基、アルコキシメチル基、アミノ基、アミド基等を含有するアクリルモノマーも好ましく使用され

る。

【0016】本発明における(メタ)アクリル系共重合体は、上記に説明したアクリル系モノマーを主骨格に、紫外線吸収性化合物を付加した(メタ)アクリル系モノマーと、光安定性化合物を付加した(メタ)アクリル系モノマーとを共重合させた、すなわち、アクリル系ポリマー中に紫外線吸収剤と光安定剤を組み込んだ形のハイブリッド型アクリル系ポリマーであることを特徴とするものである。かかる(メタ)アクリル系共重合体中に占める紫外線吸収性化合物付加(メタ)アクリル系モノマーの共重合比は、好ましくは10~70重量%、より好ましくは20~40重量%であり、また、光安定性化合物付加(メタ)アクリル系モノマーの共重合比は、好ましくは1~30重量%で、さらに耐候性、密着性、耐久性、塗工性等のバランスから、5~20重量%がより好ましい。

【0017】本発明における(メタ)アクリル系共重合体の数平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは0.4~4万で、塗工性、被覆層の柔軟性、耐久性等の点から、0.6~2万がより好ましい。

【0018】また、本発明における(メタ)アクリル系共重合体のガラス転移温度は、特に限定されないが、好ましくは0~80℃、より好ましくは20~70℃、特に好ましくは30~60℃とするのが、樹脂層の可とう性、密着性等の点から好ましい。

【0019】さらに、本発明における(メタ)アクリル系共重合体の反応基としては、水酸基が好ましく、その水酸基価は、ワニスベースで、好ましくは10~70、より好ましくは20~50が樹脂の耐溶剤性、密着性、加工性等の点でよい。

【0020】また、酸価は、ワニスベースで好ましくは1~6、より好ましくは1~3が上層塗材との濡れ性、密着性等の点でよい。

【0021】本発明に用いられる(メタ)アクリル系共重合体の重合方法は、例えばラジカル重合などの方法によって得ることができ、特に限定されるものではない。

【0022】また、本発明でいう架橋性化合物とは、(メタ)アクリル系共重合体に存在する官能基、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、グリシジル基、アミノ基、アミド基、メチロール基等と熱架橋反応し、最終的には三次元網状構造を有する樹脂層とするための架橋性化合物で、樹脂層の高分子フィルムとの密着性、強靱性、耐溶剤性、耐水性等を向上させるために加えるものである。

【0023】かかる架橋性化合物としては、例えば、イソシアネート系化合物、メラミン系化合物、尿素系化合物、エポキシ系化合物、アミノ系化合物、アミド系化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、シランカップリング剤等を使用することができる。

【0024】本発明では、これらの中でも高分子フィル

ム基材との密着性、樹脂層の架橋性、強靱性等からイソシアネート系化合物を用いることが好ましい。イソシアネート系化合物とは、1分子中にイソシアネート基を2個以上持つもので、芳香族系と脂肪族系の化合物に大別される。芳香族系の化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート等が使用され、また脂肪族系の化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が使用される。本発明では、耐候性の点から、無黄変型の脂肪族系化合物がより好ましく使用される。

【0025】また、メラミン系化合物としては、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロールメラミン誘導体に低級アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等を反応させてエーテル化した化合物およびそれらの混合物が好ましく使用される。メチロールメラミン誘導体としては、例えばモノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン等が使用される。

【0026】また、尿素系化合物としては、例えばジメチロール尿素、ジメチロールエチレン尿素、ジメチロールプロピレン尿素、テトラメチロールアセチレン尿素、4-メトキシ-5-ジメチロールアプロピレン尿素ジメチロール等が挙げられる。

【0027】エポキシ系化合物としては、具体的にはポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物が使用され、ポリエポキシ化合物としては、例えばソルビトール、ポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールアロバンポリグリシジルエーテル、ジエポキシ化合物としては、例えばネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、アロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、モノエポキシ化合物としては、例えばアリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等が使用される。

【0028】アミノ化合物としては、例えば、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、2-アミノブチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、これらのアミノ基をアルキロール化したもの等が使用される。

【0029】アミド化合物としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、*n*-メチルメタクリルアミド、メチロール化アクリルアミド、メチロール化メタクリルアミド、ウレイドビニルエーテル、 β -ウレイドイソブチルビニルエーテル、ウレイドエチルアクリレート等が使用される。

【0030】これらの架橋性化合物は、単独、場合によっては2種以上併用してもよい。添加する架橋化合物の量は、その種類によって適宜選択して使用されるが、樹脂固形分100部に対し、0.01~50重量部が好ましく、0.2~30重量部がより好ましい。

【0031】本発明では架橋化合物と触媒を併用することが、より反応速度が促進されるので更に好ましく採用される。例えば、イソシアネート系化合物の触媒としては、有機金属系とアミン系触媒が好ましく、有機金属系触媒の主なものにはジブチルチンジラウレートとスタナスオクトエート等が、アミン系触媒にはトリエチレンジアミン等3級アミン系とアミン塩が挙げられる。架橋化合物を加えた(メタ)アクリル系共重合体はフィルムに塗布後、加熱、紫外線、電子線等によって架橋されるが、通常は加熱による方法が好ましく採用される。

【0032】さらに、本発明の樹脂層中には、本発明の効果を阻害しない範囲内で、他の各種添加剤、例えば、滑剤、帯電防止剤、耐ブロッキング剤、界面活性剤、柔軟剤、可塑剤、染料、顔料などが添加されていてもよい。特に無機や有機化合物からなる架橋微粒子を滑剤として添加する場合、高分子フィルム基材の滑り性が向上し、加工時の製品の巻姿や平面性が良くなるので好ましい。

【0033】さらに本発明の(メタ)アクリル系共重合体と架橋化合物を主成分とする塗材に使用する溶媒は、特に限定されないが、沸点が70~150℃の溶媒が塗工時の作業性、硬化前後の乾燥性等の点から用いやすい。具体的な例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤を使用することができる。なかでも酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエンは良溶媒であり、塗工性、塗膜の透明性、密着性等の面で好ましく使用される。尚、これらの溶剤は単独、場合によっては併用してもよい。

【0034】また、高分子フィルム基材は特に限定されず、各種プラスチックフィルム、プラスチックシート等を用いることができる。例えば、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィル

ム、フッ素樹脂フィルム、ポリプロピレンフィルム、アクリル系フィルム等が使用される。中でもポリエステルフィルムが光学的、強度的な観点から好ましい。

【0035】本発明のポリエステルフィルムのポリエステルとは、エステル結合を主鎖の主要な結合鎖とする高分子の総称であって、好ましいポリエステルとしては、エチレンテレフタレート、エチレン-2,6-ナフタレート、ブチレンテレフタレート、エチレン- α , β -ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート等から選ばれた少なくとも1種の構成成分を主要構成成分とするものが使用される。これら構成成分は1種のみ用いても、2種以上併用してもいずれでも良いが、中でも品質、経済性等を総合的に判断すると、エチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルが好ましい。また、これらポリエステルには、さらに他のジカルボン酸成分やジオール成分が20モル%以下共重合されていてもよい。

【0036】上記ポリエステルを使用したポリエステルフィルムは、易接着剤を塗布した状態において二軸配向されたものであることが好ましい。二軸配向ポリエステルフィルムとは、未延伸状態のポリエステルシートまたはフィルムを長手方向及び幅方向に各々2.5~5倍程度延伸され、その後熱処理を施し、結晶配向を完了させたものであり、広角X線回折で二軸配向のパターンを示すものをいう。

【0037】高分子フィルム基材の表面に樹脂層を形成する場合、表面処理や下塗り処理を施すことによって塗布性が向上するのみならず、高分子フィルム表面との密着性が改良されるのでより好ましく利用することができる。表面処理としては公知の方法、例えば、コロナ放電処理(空气中、窒素中、炭酸ガス中、希ガス中)やプラズマ(グロー放電)処理(高圧、低圧)、高周波スパッタエッチング処理等を行い、高分子フィルム表面に高エネルギー粒子を衝突させる処理方法が採用される。一方、薬液処理には、金属ナトリウムのアンモニア溶液やナトリウム・ナフタリン錯体のテトラヒドロフラン溶液にプラスチックフィルムを浸せきする等のアルカリ溶液処理が使用される。

【0038】また下塗り処理としては、酸素および/または窒素を含む原子団を有する有機化合物からなる易接着剤を塗布しても良い。酸素および/または窒素を含む原子団としては、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基、エポキシ基、イソシアネート基、アミド基、ウレタン基、エステル基、尿素基、シアノ基等を例示することができる。このような原子団を有する有機化合物としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリエステルアクリレート、ポリイミド、ポリウレタン、ポリウレタンアクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、ポリオレ

フィン、ハロゲン化ポリオレフィン、アルキド樹脂、ポリアミドイミド、ポリビニルアルコール、ケイ酸樹脂等が使用されるが、中でも親水基含有ポリエステル樹脂にアクリル系化合物をグラフト化させた共重合体と架橋化合物とからなる組成物を下塗りしたものが、密着性が向上し、耐湿熱性、耐沸水性などの耐久性に優れたフィルムとして好ましい。

【0039】なお、これらの下塗り層の厚みは、好ましくは0.01~2 g/m²、さらに好ましくは0.1~1 g/m²であるのがよい。すなわち、かかる厚みが0.01 g/m²より薄いと、均一に塗布することが難しく、2 g/m²を超えると、この上に塗工する被覆層の透明性、可とう性等を得ることが難しくなり好ましくない。

【0040】また、表面処理の場合、処理強度は特に限定されず、用途に応じて所望の値とすることができるが、処理強度の目安としてはJIS-K 6768に基づいて測定したフィルムの濡れ指数を、好ましくは40ダイン/cm以上、さらに好ましくは45ダイン/cm以上とするのがよい。

【0041】高分子フィルム基材の厚みは、特に限定されるものではないが、機械的強度、熱伝導性、作業性等の点から、好ましくは10~500 μm、さらに好ましくは20~300 μmである。また、得られたフィルムを公知の方法で貼り合わせ、さらに厚いフィルムとすることもできる。

【0042】本発明における樹脂層の厚みは特に限定されないが、好ましくは0.5 μm~15 μmである。一般に、高分子フィルム基材としてポリエステルフィルムを用いる場合、5年程度以下の耐候寿命が要求される場合は、好ましくは1~8 μm、さらに好ましくは2~4 μmとするのが、また、5年以上、10年程度以下の耐候寿命が要求される場合は、好ましくは3~15 μm、さらに好ましくは4~6 μmとするのが耐候性フィルムとしての可とう性や耐カール、耐亀裂性、透明性、機械

的強度、加工性等の面からより好ましい。

【0043】樹脂層の表面の濡れ指数は屋外暴露時の水分の影響による亀裂白化を防止する上で、好ましくは42ダイン/cm以下、さらに好ましくは38ダイン/cm以下であるのがよい。

【0044】また全光線透過率は主な用途が高透明な硝子、メタクリル樹脂板等の保護フィルム用であることから、好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上であるのがよい。

【0045】樹脂層の架橋指数は、耐溶剤性、耐折白化、耐候白化、加工性等から0.15以下であることが好ましい。

【0046】次に、本発明の樹脂層の塗設方法について、ポリエステルフィルムを基材として使用する場合には説明する。塗布方法については特に限定されないが、10~40%に濃度調整した上記(メタ)アクリル系共重合体と架橋化合物を主成分とする塗材をグラビアコート、リバースコート、キスコート、ダイコート、メタリングバーコート等の各種の公知のコート方法を用いてコーティングした後、50~180℃の加熱条件下で数秒~数分乾燥させる。

【0047】なお、濃度調整に使用する溶剤は、好ましくは(メタ)アクリル系共重合体中の使用溶剤と同じものが良く、さらに好ましくは酢酸エチルが塗工性の点で好ましい。

【0048】なお、上記塗設工程終了後、好ましくは30~80℃で2日間以上、より好ましくは35~60℃で4日間以上熱処理することが、樹脂層の架橋、密着性、耐候白化等の点でより好ましい。

【0049】本発明で用いられる樹脂層上のハードコート樹脂層のケイ素化合物のうち、分子内にエポキシ基およびシラノール基を含む化合物としては、化学式2

【0050】

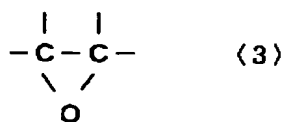
【化2】



【0051】(ただし、X¹は、下記化学式3

【0052】

【化3】

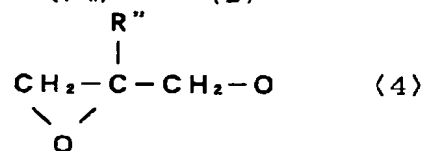


【0053】を含む基、R¹はC₁~C₆のアルキル基、アルコキシ基またはアリアル基、nは2または3、aは0~2の整数、bは1~6の整数で表される化合物である。

【0054】ここで、化学式3を含む基としては、例えば、下記化学式4

【0055】

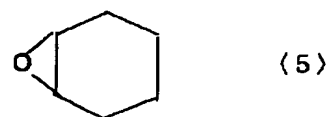
【化4】



【0056】(式中、R²は水素またはメチル基)で表される化合物や、化学式5

【0057】

【化5】



【0058】で示される化合物などを採用することができる。

【0059】また、ケイ素化合物としては、分子内にグリシジルエーテル基およびシラノール基を含む化合物が好ましく用いられる。

【0060】ケイ素化合物の具体的な例としては、 α -グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジアルコキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシランの加水分解物を挙げることが出来るが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

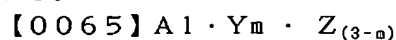
【0061】これらケイ素化合物の加水分解は、水または塩酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加攪拌することによって容易に行なうことができる。通常は、上記ケイ素化合物中に酸性水を一度に、あるいは徐々に添加することによってケイ素化合物の加水分解が行なわれる。加水分解に際しては、アルコール、アルコキシアルコール、酢酸などの有機カルボン酸などが生成してくるので、無溶媒で加水分解することが可能である。ケイ素化合物が2種以上の場合にはそれぞれ加水分解して混合してもよいし、2種以上を混合したあと加水分解してもよい。

【0062】本発明のハードコート樹脂層において用いられるエポキシ化合物は、主として可とう性を付与するために使用される。エポキシ化合物としては、例えば、過酸化法で合成されるポリオレフィン系エポキシ樹脂、シクロペンタジエンオキシドあるいはヘキサヒドロフタル酸とエピクロロヒドリンから得られるポリグリシジルエステル、ビスフェノールAやカテコール、レゾルシノールなどの多価フェノールあるいは(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ソルビトールなどの多価アルコールとエピクロロヒドリンから得られるポリグリシジルエーテル、環式エポキシ樹脂、エポキシ化植物油、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロロヒドリンから得られるエポキシノボラック樹脂、フェノールフタレインとエピクロロヒドリンから得られるエポキシ樹脂、さらにはグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートなどのアクリレート系モノマーあるいはスチレンなどとの共重合体などが使用されるが、本発明では必ずしもこれらに限定されない。

【0063】該樹脂層中のケイ素化合物ならびにエポキシ化合物の含有量は、樹脂固形分1重量部あたり、ケイ素化合物が0.20~0.80重量部であることが望ましく、より好ましくは0.30~0.70重量部、特に好ましくは0.40~0.60重量部がよい。また、エポキシ化合物は、0.20~0.80重量部であることが望ましく、より好ましくは0.30~0.70重量部、特に好ましくは0.40~0.60重量部がよい。ケイ素化合物が上記範囲より少ないと、耐スクラッチ性が不足し、多いと可撓性に劣る傾向を示す。また、エ

ポキシ化合物の含有量が上記範囲より少ないと可撓性に劣り、多いと耐スクラッチ性、透明性が低下する傾向を示す。

【0064】本発明においては、該樹脂中のエポキシ化合物等の反応を促進させる触媒として、特に、金属錯体が、取り扱いの容易さ、硬化速度の点から好ましく使用される。また、各種金属錯体の中でも、下記の一般式で表されるアルミニウム化合物が特に好ましく用いられる。



(ただし、YはOL (Lは $\text{C}_1 \sim 6$ のアルキル基)、Zは一般式 $\text{M}^1 \text{COCH}_2 \text{COM}^2$ または $\text{M}^3 \text{COCH}_2 \text{COOM}^4$ ($\text{M}^1, \text{M}^2, \text{M}^3, \text{M}^4$ はいずれも $\text{C}_1 \sim 6$ のアルキル基)で示される化合物に由来する配合子から選ばれる少なくとも1つであり、mは0~3の整数である。)

かかる化合物の具体例として、アルミニウム-iso-プロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムtert-ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビス-エチルアセトアセテート-モノ-アセチルアセテート、アルミニウム-ジ-n-ブトキシド-モノ-エチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-iso-プロポキシド-モノ-メチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-sec-ブトキシド-モノ-エチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-メトキシド-モノ-メチルアセトアセテートなどが、組成物への溶解性、安定性および硬化触媒としての効果などの観点から好ましく使用される。これらの化合物は、1種類でもよく、また2種類以上混合して使用してもよい。

【0066】かかる金属錯体の添加量は、エポキシ化合物1重量部あたり0.0001~0.5重量部が好ましく、特に好ましくは0.0005~0.2重量部が適当であり、これより少なくても効果不十分となるし、一方、該金属錯体の添加量が、これ以上では、塗膜あるいは樹脂の透明性の低下、耐水性の低下などの欠陥を生ずる傾向を示す。

【0067】本発明においては、これらの分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物(I)、エポキシ化合物(II)、金属錯体(III)からなる化合物を少なくとも含むコーティング組成物を溶剤に溶かし、樹脂層を塗工したフィルム基材上に、通常のコーティング方法によってコーティングした後、加熱し、塗工組成物を乾燥、反応させることによって、ハードコート機能を有する耐候性フィルムを製造することができる。また、必要に応じて、放射線等を使用し、樹脂層中の化合物を反応させることもできる。

【0068】また、ケイ素化合物を含む樹脂層は、

(I) 分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物、(II) エポキシ化合物および(III) 金属錯体からなる反応物のみに限定されるものではなく、これら(I)、(II)、(III)からなる化合物の他に、

例えば、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシアルキルシランなどの有機シラン化合物およびその加水分解物、シリカゾルなどの無機化合物、あるいはポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどの樹脂を加えてもよい。また、滑剤、帯電防止剤、耐ブロッキング剤、染料、顔料、光増感剤、界面活性剤などの各種添加剤を必要に応じて加えることができる。特に、シリカあるいは架橋ポリスチレンなどの滑剤を加えることによって、フィルム表面の滑りが向上し、製造時の製品の巻姿や平面性を良くすることができる。

【0069】ハードコート樹脂層の生産性と加工性を向上させるために、樹脂層に適宜、カチオン重合開始剤を加えてもよい。かかるカチオン重合開始剤は、ケイ素化合物のエポキシ基およびエポキシ化合物の反応を促進させる役割を果たしている。

【0070】かかるカチオン重合開始剤としては、熱および/または放射線により反応を開始するものが使用することができ、例えば、シンナミル型、ナフチル型、ベンジル型などのスルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩などの芳香族オニウム塩などが好ましく使用される。必要に応じて、2種類以上を混合したり助剤を混合したものを使用してもよい。また、溶媒に溶解させてから使用してもよい。

【0071】かかるカチオン重合開始剤の添加量は、分子内にエポキシ化合物1重量部あたり好ましくは0.0001~0.5重量部、特に好ましくは0.0005~0.2重量部が適当であり、カチオン重合開始剤の添加量が多すぎると、塗膜あるいは樹脂の透明性の低下、耐水性の低下などの欠陥を生ずる傾向を示す。

【0072】ハードコート樹脂層の塗膜厚さは、好ましくは0.05~30 μ m、特に好ましくは0.1~10 μ mが適当であり、これより薄いと積層体の耐スクラッチ性が不足し、これより厚いと作業性が悪くなったり、ブロッキングを起こしやすくなる傾向を示す。

【0073】本発明で樹脂層の形成手段として熱を用いる場合、加熱条件は好ましくは100~200℃であるが、より好ましくは50~170℃が適当である。これより低温では、ケイ素化合物の反応速度が遅いため生産性が悪くなり、一方これより高温では、基材の劣化に伴いフィルムの外観が悪くなったり、カチオン重合開始剤が分解するという不具合が生じる。

【0074】また、本発明で用いられる放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線および紫外線、X線などの電磁波、電子線が挙げられるが、簡便さ、効率の面から紫外線照射が望ましい。

【0075】紫外線照射は、好ましくは波長250~400nmで行われ、光源としては低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、電子線などが用いられる。

【0076】本発明のハードコートフィルムは、長期耐

候性、透明性、耐スクラッチ性等が要求される自動車用途や各種建築関係の屋外窓貼り用フィルム等の用途に好適に用いられる。

【0077】

【実施例】本発明を以下に実施例、比較例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0078】実施例および比較例における本発明の特性値は、以下に示す測定方法ならびに評価基準によるものである。

【0079】(1) 耐候性促進試験

紫外線劣化促進試験機(アイスーパーUVテスター S UV-W131: 岩崎電気(株)製)を用いて、下記の条件で照射サイクルテストを行い、フィルムの密着性、b値、クラック、水泡の発生状態を評価した。

【0080】ライト8時間(UV照度: 100mW/cm²

温湿度: 60℃×50%RH)⇒デュー4時間(温湿度: 35℃×100%RH結露)の12時間で照射サイクル1サイクルとし、12サイクル照射前後の特性を評価した。

【0081】(イ) 密着性

セロハンテープ剥離により評価した。10mm幅のニチバン(株)製セロハンテープを被覆層に貼り、45°方向に剥離した後の被覆層の残存率を目視にて判定した。

【0082】

○: 残存率100%

△: " 50%以上

×: " 50%未満

(ロ) フィルムの黄変

スガ試験機(株)製SMカラーコンピューターを用い、JIS K-7105に従ってフィルムの黄変の度合いをb値により求めた。b値が低いほど黄変の度合いは小さく好ましい。

【0083】(ハ) 亀裂

日本光学(株)製光学顕微鏡を使用し、200倍の倍率にて照射面(被覆層面)の表面状態を観察し判定した。

【0084】○: 亀裂なし。

【0085】△: 僅かに亀裂が発生している。

【0086】×: 全面に亀裂が発生している。

【0087】(ニ) ヘイズ

スガ試験機(株)製直読ヘイズコンピューターを用い、JIS K-7105に基づいて測定した。ヘイズが低いほど透明性が良く好ましい。

【0088】(2) 全光線透過率

スガ試験機(株)製直読ヘイズコンピューターを用いてJIS K-7105に基づいて測定した。光線透過率が高いほど透明性は良く好ましい。

【0089】(3) 耐摩耗性

スチールウール#0000でフィルム表面を摩擦し、傷のつき具合を次の基準で評価した。

【0090】: 強く摩擦しても殆ど傷がつかない。

【0091】△：強く摩擦すると傷がつく。

【0092】×：弱い摩擦でも傷がつく。

【0093】(4) 鉛筆硬度

HEIDON (新東科学(株)製)を用いてJIS K-5400に従って測定した。

【0094】(5) カール

10×10cmの大きさに切ったフィルムをガラス板上に置いて、両端の浮き上がり状態を観察し、平面からの高さを測定した。

【0095】(6) 屈折クラック試験

樹脂層の反対側にハードコートフィルムを160～180°折り曲げ、折り曲げ部分に重量1kgのゴム被覆ローラーを1ストローク転がした後の屈折部分のクラックの入り状態を倍率25倍のルーペにより観察し、判定した。

【0096】判定は次の基準で行った。

【0097】○：クラックなし。

【0098】△：僅かにクラック発生している。

【0099】×：全面にクラック発生している。

【0100】(7) 耐溶剤性

綿棒に溶剤を含浸し、ラビングテストを行なった。

【0101】10ストロークで被覆層に変化が見られないものを○、変化が見られるものを×とした。

【0102】(実施例1) 2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル)-5-(2"-メタクリロイルオキシエチル)ベンゾトリアゾール、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレート、β-ヒドロキシメチルメタクリレートの3種モノマーからなるアクリル系共重合体(ガラス転移温度30℃; 日本触媒(株)製“ユーダブル”TP-10TR)を酢酸エチルで希釈してなる固形分90重量%の溶媒溶液に、架橋性化合物(日本化工塗料(株)製; イソシアネート系XDIアダクトタイプ)を10%混合した固形分濃度20重量%の均一塗液を、厚さ50μmの2軸延伸ポリエステルフィルム(東レ(株)製“ルミラー”T60)に、メタリングバーにより塗布した後、熱風循環式オープンにより140℃で2分間乾燥させ、厚み5μmの樹脂層を設けた。

【0103】その上にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを、0.01N塩酸水溶液で加水分解して得られる加水分解物(固形分58%)50部をイソプロピルアルコール/n-ブチルアルコール/トルエンの混合液253部に溶解させ、これにエポキシ化合物(長瀬産業(株)製“ディナコール”EX-314)50部、アルミニウムアセチルアセトネート10部を加えた均一塗液を、メタリングバーを用いて塗布し、130℃で2

分間乾燥し、硬化させて、厚み3μmのハードコートを形成した。

【0104】得られた評価試験結果を表1に示す。

【0105】(実施例2) 実施例1と同じ樹脂層上に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを、0.01N塩酸水溶液で加水分解して得られる加水分解物(固形分58%)50部をイソプロピルアルコール/n-ブチルアルコール/トルエンの混合液253部に溶解させ、これにエポキシ化合物(長瀬産業(株)製“ディナコール”EX-314)50部、アルミニウムアセチルアセトネート10部を加えた後、熱硬化性カチオン重合開始剤(三新化学(株)製“SI-60L”(固形分33%)、スルホニウム塩系化合物)を5部加えた均一塗液を、メタリングバーを用いて塗布し、130℃で2分間乾燥し、硬化させて厚みが3μmのハードコートを形成した。得られた評価試験結果を表1に示す。

【0106】(実施例3) 実施例1と同じ樹脂層上に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを、0.01N塩酸水溶液で加水分解して得られる加水分解物(固形分58%)50部をイソプロピルアルコール/n-ブチルアルコール/トルエンの混合液253部に溶解させ、これにエポキシ化合物(長瀬産業(株)製“ディナコール”EX-314)50部、アルミニウムアセチルアセトネート10部を加えた後、光硬化性カチオン重合開始剤(旭電化工業(株)製“アデカオプトマーSP-170”: 固形分50%; スルホニウム塩系化合物)を1.0部加えた均一塗液を、メタリングバーを用いて塗布し、130℃で2分間乾燥した後、紫外線を照射し、硬化させて厚みが3μmのハードコートを形成した。得られた評価試験結果を表1に示す。

【0107】(比較例1) 厚さ50μmの2軸延伸ポリエステルフィルム(東レ(株)製“ルミラー”T60)に、酢酸エチルを希釈溶媒とし、(メタ)アクリル系共重合体(日本触媒(株)製“ユーダブル”TP-10TR; ガラス転移温度30℃)を固形分重量比で90%、架橋性化合物(日本化工塗料(株)製イソシアネート系XDIアダクトタイプ)を10%混合した濃度20%の均一塗液をメタリングバーにより塗布後、熱風循環式オープンにより140℃で2分間乾燥させ、厚み5μmの樹脂層を設けた。得られた評価試験結果を表1に示す。

【0108】(比較例2) 実施例1と同じ樹脂層上に、シロキサン系の無機ハードコート剤を塗布し、130℃で2分間乾燥し、硬化させてハードコートを積層した。得られた評価試験結果を表1に示す。

【0109】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
耐候性	密着性	○	○	○	○	△
	黄変 (b 値)	1. 2	1. 2	1. 1	1. 1	1. 1
	亀裂	○	○	○	○	△
	ヘイズ (%)	1. 5	1. 5	1. 5	1. 4	1. 3
全光線透過率 (%)		91. 2	91. 1	91. 0	91. 0	91. 2
耐摩耗性		○	○	○	△	○
鉛筆硬度		2 H	2 H	2 H	B	2 H
カール (m m)		0	0	0	0	2

【0110】表1から明らかなように、実施例1～3のものに比して、比較例1、2のものは、耐候性、耐摩耗性、硬度、カールのいずれかの点で劣るものであった。

【0111】

【発明の効果】本発明によれば、耐候性、透明性、耐ス

クラッチ性、密着性、耐カールの全てにおいて満足するものであり、特に5年以上の耐候寿命が要求される自動車や各種建築関係の屋外窓貼り用フィルムを提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AH06C AH10B AK01A AK01C
AK02B AK25B AK25J AK42
AK52C AK52J AK53C AK53J
AL01B AL01C AL06B BA03
BA07 BA10A BA10C CA30C
EJ05B GB08 JB07 JB20B
JD09B JK12C JK14 JL04
JL09 JL11 JN01